

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221595

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/00	L Q Z		C 0 8 L 79/00	L Q Z
C 0 9 D 133/04	P G B		C 0 9 D 133/04	P G B
	P G C			P G C
179/00	P L T		179/00	P L T

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-27516

(22) 出願日 平成8年(1996)2月15日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 吉井 和雄

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 金属表面処理組成物及びこの組成物による処理被膜を形成した亜鉛系メッキ鋼板

(57) 【要約】

【課題】 密着性、耐食性に優れた、クロム化合物を使用しない無公害表面処理組成物を得る。

【解決手段】 (A) 分子内にカルボジイミド結合 ($-N=C=N-$) を有する化合物 100 重量部に対して、
(B) シリカ粒子を固形分量で 10～100 重量部及び
(C) 被膜形成性樹脂エマルジョンを固形分量で 10～100 重量部 [(B)、(C) 成分のかわりにシリカ粒子 (B) と被膜形成性樹脂エマルジョン (C) とを水中にてアルコキシシラン化合物の存在下で反応させてなる有機複合シリケート (D) を、(D) 中のシリカ粒子 (B) 成分と (B) との和及び被膜形成性樹脂エマルジョン (C) 成分と (C) との和が上記の範囲となる条件で少なくとも一部用いてもよい] を含有することを特徴とする水分散型金属表面処理組成物、及びこの組成物の被膜を形成した表面処理亜鉛系メッキ鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 分子内にカルボジイミド結合 ($-N=C=N-$) を有する化合物 100 重量部に対して、
(B) シリカ粒子を固形分量で 10~100 重量部及び
(C) 被膜形成性樹脂エマルジョンを固形分量で 10~100 重量部を含有することを特徴とする水分散型金属表面処理組成物。

【請求項 2】 (A) 分子内にカルボジイミド結合 ($-N=C=N-$) を有する化合物 100 重量部に対して、
シリカ粒子 (B) と被膜形成性樹脂エマルジョン (C) とを水中にアルコキシシラン化合物の存在下で反応させてなる有機複合シリケート (D) 20~200 重量部
(有機複合シリケート (D) 中のシリカ粒子成分が固形分量で 10~100 重量部、被膜形成性樹脂エマルジョン成分が固形分量で 10~100 重量部となる量) を含有することを特徴とする水分散型金属表面処理組成物。

【請求項 3】 (A) 分子内にカルボジイミド結合 ($-$

$$\begin{array}{c} R' - O - C - NH - (R - N = C = N)_n - R - NH - C - O R' \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ O \qquad \qquad \qquad O \end{array}$$

$$[1]$$

(式中、 R' は炭素原子数 2~4 のヒドロキシアルキル基、 R は炭素原子数 4~15 の 2 価の有機基を表し、 n は 2~8 の整数を表す。)

【請求項 5】 水分散型金属表面処理組成物が、さらに
(E) 架橋用樹脂を含有する請求項 1~4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれか一項に記載の組成物を乾燥皮膜重量で 0.5~5.0 g/m² となるように亜鉛系メッキ鋼板上に塗布して被膜を形成してなる耐食性の優れた表面処理亜鉛系メッキ鋼板。

【請求項 7】 請求項 5 記載の金属表面処理皮膜を形成してなる金属板の処理被膜上に、さらに上層皮膜を形成してなる複層表面処理亜鉛系メッキ鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【0001】

【0002】

【発明の属する技術分野】 本発明はノンクロム系で耐食性、上塗塗装性の優れた皮膜形成組成物及びこの組成物を塗布した、特に家電、建材、自動車部品等の分野で利用される表面処理金属板に関する。

【0003】

【0002】

【0004】

【従来の技術及び解決すべき課題】 従来、金属表面の耐食性を向上させるためクロム酸塩処理及びリン酸塩処理が一般に行われている。しかしながら近年クロムの毒性が社会問題になっている。クロム酸塩を使用する表面処理方法は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの飛散の問題、排水処理設備に多大な費用を要すること、さらには

$N=C=N-$) を有する化合物 100 重量部に対して、シリカ粒子 (B) 及び／又は被膜形成性樹脂エマルジョン (C)、ならびにシリカ粒子 (B) と被膜形成性樹脂エマルジョン (C) とを水中にてアルコキシシラン化合物の存在下で反応させてなる有機複合シリケート (D) を、シリカ粒子 (B) と有機複合シリケート (D) 中のシリカ粒子成分との合計量が固形分量で 10~100 重量部となり、被膜形成性樹脂エマルジョン (C) と該有機複合シリケート (D) 中の被膜形成性樹脂エマルジョン成分との合計量が固形分量で 10~100 重量部となる量にて含有することを特徴とする水分散型金属表面処理組成物。

【請求項 4】 化合物 (A) が、下記式〔1〕で表される化合物である請求項 1~3 のいずれか一項に記載の組成物。

【化 1】

化成処理皮膜からクロム酸の溶出による問題などがあ
る。また 6 価クロム化合物は、IARC (International Agency for Research on Cancer Review) を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており、極めて有害な物質である。

【0005】

【0003】 またリン酸塩処理では、リン酸亜鉛系、リン酸鉄系の表面処理が通常、行われているが、耐食性を付与する目的でリン酸塩処理後、通常クロム酸によるリンス処理を行うためクロム処理の問題とともにリン酸塩処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの溶出によるスラッジ処理の問題がある。

【0006】

【0004】 クロム酸塩及びリン酸塩処理以外の表面処理として、例えば冷延板鋼板や亜鉛メッキ鋼板に、亜硝酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等を単独もしくはこれらを組合わせて使用して処理することが行われているが、いずれも冷水中や大気中での防錆効果はあるものの高温多湿度の雰囲気暴露された場合の防錆力が劣り、特に亜鉛メッキ鋼板に処理した場合にはその効果が劣っている。

【0007】

【0005】 従来、防錆剤としてピラゾール化合物が知られている (特公昭 43-11531 号、特公昭 44-25446 号公報参照)。さらにこれに気化性防錆剤、例えばシクロヘキシルアンモニウムナイトライトやジイソプロピルアンモニウムナイトライトなどの有機亜硝酸塩を添加した水溶性防錆剤が知られている (特公昭 44-33132 号公報参照)。さらにピラゾール化合物と

スベリン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバチン酸、ブラシリン酸等の1種又は2種以上の脂肪族ジカルボン酸との混合物の水溶液をアンモニア水、アミンでpH 7～8に調整後、これに水溶性樹脂及び界面活性剤を加えて使用することも知られている（特公昭61-44592号公報参照）。

【0008】これらの公知の防錆剤は高温多湿度の雰囲気暴露された場合の防錆力は優れているが、塩水中又はJIS Z-2371に規定の塩水噴霧等の腐食環境で暴露された場合の防錆力が劣る。

【0009】

【0006】本発明者は、従来の技術の欠点を解消した、クロム化合物を使用しない無公害表面処理組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、分子内にカルボジイミド結合（ $-N=C=N-$ ）を有する水分散型樹脂又はオリゴマーとシリカ粒子と被膜形成性樹脂エマルジョンを含有する塗液を金属板に塗布して乾燥した皮膜が、従来の無水クロム酸と硫酸又は硝酸とフッ化物とからなる表面処理剤をスプレー処理又はデッピング処理して得られるクロメート皮膜（クロミッククロメート）と同等の耐食性と上塗塗装性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

【0007】

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、1. (A) 分子内にカルボジイミド結合（ $-N=C=N-$ ）を有する化合物100重量部に対して、(B) シリカ粒子を固形分量で10～100重量部及び(C) 被膜形成性樹脂エマルジョンを固形分量で10～100重量部を含有することを特徴とする水分散型金属表面処理組成物を提供するものである。

【0012】

【0008】また本発明は、2. (A) 分子内にカルボジイミド結合（ $-N=C=N-$ ）を有する化合物100重量部に対して、シリカ粒子(B)と被膜形成性樹脂エマルジョン(C)とを水中にアルコキシシラン化合物の存在下で反応させてなる有機複合シリケート(D) 20～200重量部（有機複合シリケート(D)中のシリカ粒子成分が固形分量で10～100重量部、被膜形成性樹脂エマルジョン成分が固形分量で10～100重量部となる量）を含有することを特徴とする水分散型金属表面処理組成物を提供するものである。

【0013】

【0009】さらに本発明は、3. (A) 分子内にカルボジイミド結合（ $-N=C=N-$ ）を有する化合物100重量部に対して、シリカ粒子(B)及び/又は被膜形成性樹脂エマルジョン(C)、ならびにシリカ粒子

(B)と被膜形成性樹脂エマルジョン(C)とを水中にてアルコキシシラン化合物の存在下で反応させてなる有

機複合シリケート(D)を、シリカ粒子(B)と有機複合シリケート(D)中のシリカ粒子成分との合計量が固形分量で10～100重量部となり、被膜形成性樹脂エマルジョン(C)と該有機複合シリケート(D)中の被膜形成性樹脂エマルジョン成分との合計量が固形分量で10～100重量部となる量にて含有することを特徴とする水分散型金属表面処理組成物を提供するものである。

【0014】

10 【0010】また本発明は、4. 上記項1～3のいずれか一項に記載の組成物を乾燥皮膜重量で0.5～5.0 g/m²となるように亜鉛系メッキ鋼板上に塗布して被膜を形成してなる耐食性の優れた表面処理亜鉛系メッキ鋼板を提供するものである。

【0015】

【0011】さらに本発明は、5. 上記項4記載の金属表面処理皮膜を形成してなる金属板の処理被膜上に、さらに上層被膜を形成してなる複層表面処理亜鉛系メッキ鋼板を提供するものである。

20 【0016】

【0012】

【0017】

【発明の実施の形態】本発明組成物における、分子内にカルボジイミド結合を有する化合物(A)は、分子内にカルボジイミド結合を有する化合物であればよく、低分子量のものから高分子量のものまで特に制限なく使用することができる。

【0018】

30 【0013】カルボジイミド結合は、例えば下記の3種の方法などによって導入することができる。

【0019】(1) 酸化水銀(II)を触媒としてチオ尿素の脱硫反応

(2) 尿素の脱水反応

(3) イソシアネートの脱炭酸縮合反応

【0020】

【0014】工業的にはオリゴマー化など高分子量化したカルボジイミド化合物は、一般的にジイソシアネート化合物の脱炭酸縮合反応によって得られる。上記ジイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1-メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシ

アネートが使用される。

【0021】

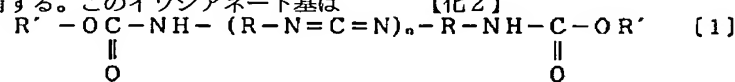
【0015】上記ジイソシアネート化合物の脱炭酸縮合反応は、通常、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等に代表される沸点が80℃以上のハロゲン系溶剤又はテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン等の沸点が80℃以上の脂環式エーテル溶剤中にて、必要に応じて触媒の存在下にて100～150℃の温度で3～100時間反応させて得ることができる。ジイソシアネート化合物の濃度は、得られるカルボジイミド化合物溶液の貯蔵安定性及び未反応のジイソシアネート化合物量の減少の点から15重量%以下とすることが好ましい。

【0022】

【0016】上記脱炭酸縮合反応の触媒として、例えば3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド等が使用される。

【0023】

【0017】上記のようにして得られるオリゴマー化など高分子量化して得られるカルボジイミド化合物はカルボジイミド結合を有するとともに直鎖状の分子の両末端にイソシアネート基を有する。このイソシアネート基は



【0027】

【0020】(式中、R' は炭素原子数2～4のヒドロキシアルキル基、Rは炭素原子数4～15の2価の有機基を表し、nは2～8の整数を表す。)

上記式(1)で表される化合物は、例えば前記イソシアネート化合物を脱炭酸縮合反応によってオリゴマー化し、ついでこのオリゴマーの両末端のイソシアネート基に低分子量ポリオールを反応させることによって得ることができる。

【0028】

【0021】上記式(1)中のR' としては、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基を挙げることができ、Rで表される炭素原子数4～15の2価の有機基としては、上記オリゴマー化するジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた残基を表し、2価の脂肪族、脂環族、芳香族、芳香-脂肪族、脂環-脂肪族などの、酸素原子又は硫黄原子などの異種原子を含有していてもよい炭化水素基を表す。

【0029】

【0022】本発明組成物における化合物(A)は、分子中にカルボジイミド基を有しているため、カルボン酸類、アミン類、アルコール類、チオール類、アミノ樹脂などの活性水素を有する化合物(「G-H」と表す)と

活性水素を有する化合物との反応性が高いため、イソシアネート基をブロック剤でブロックしたり、活性水素有する化合物と反応させたものを使用することが得られる水分散型金属表面処理組成物の安定性の点から好ましい。本発明組成物は水分散型であるので、カルボジイミド化合物の水分散性を良くするため、ポリエチレングリコール、片末端をモノアルキル(例えばモノメチル)エーテル化ポリエチレングリコールなどの親水性セグメントを有する活性水素含有化合物;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの低分子量ポリオール化合物;コハク酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸などの低分子量ポリカルボン酸化合物などの少なくとも1種の化合物をカルボジイミド化合物の両末端のイソシアネート基と反応させて、両末端に親水性セグメント、水酸基、カルボキシル基などの親水性基を導入することが好ましい。

【0024】

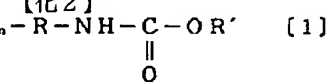
【0018】本発明組成物における化合物(A)としては、特に下記式(1)で表される化合物であることが好適である。

【0025】

【0019】

【0026】

【化2】



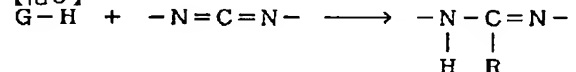
下記式に示すように反応する。

【0030】

【0023】

【0031】

【化3】



【0032】

【0024】活性水素有する化合物を使用することによって化合物(A)を架橋させることができる。

【0033】

【0025】本発明組成物におけるシリカ粒子(B)は本発明組成物から得られる被膜の密着性、耐食性及び被膜表面の非粘着性の向上に寄与するものである。シリカ粒子(B)の粒径は5～100nm、好ましくは10～50nmの範囲が適している。シリカ粒子(B)としては水分散性のコロイダルシリカが好適であるが、これ以外に気相法シリカ、粉碎シリカも使用することができる。水分散型のコロイダルシリカの市販品としては、例えば、スノーテックスN、スノーテックスC、スノーテックスO(いずれも日産化学(株)製)等が挙げられ、その他

のシリカ粒子の市販品としては、例えば、AEROSIL（アエロジル）200V、同R-811（日本アエロジル社製）等が挙げられる。

【0034】

【0026】本発明組成物における（C）成分に用いられる被膜形成性樹脂エマルションとしては、被膜形成能を有するエマルションであれば使用することができるが、代表的にはアクリル樹脂エマルション、ポリウレタン樹脂エマルションを挙げることができる。

【0035】

【0027】上記アクリル樹脂エマルションとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの少なくとも1種を含有するビニル系モノマー混合物を、乳化重合、懸濁重合又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または該樹脂を変性した樹脂であり、代表例として下記のを挙げることができる。

【0036】（1）乳化剤又は高分子量樹脂分散安定剤の存在下で、水中にてビニル系モノマー混合物を乳化重合したエマルション。

【0037】（2）有機溶剤中にて、カルボキシル基含有モノマー又はアミノ基含有モノマーを含有するビニル系モノマー混合物を溶液重合し、塩基又は酸である中和剤にて中和し、水性化したもの。

【0038】

【0028】上記アクリル系樹脂エマルションは、常温架橋性を有していてもよく、例えばアクリル系樹脂エマルション中にカルボニル基を持たせ、ポリヒドラジド化合物を加えて架橋させる方法（USP 3, 345, 336号公報、特開昭63-179910号公報参照）などを利用することができる。

【0039】

【0029】上記アクリル系樹脂エマルション作成のために使用されるビニルモノマー混合物のモノマー成分としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル（n-, i-, t-）、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル（n-, i-, t-）、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~18（1~24）のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル：アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシ

ブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~18のアルコキシアルキルエステル：アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有不飽和モノマー：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₂~C₈ヒドロキシアルキルエステル：N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の含窒素アルキル（メタ）アクリレート：アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の重合性アミド類：グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和モノマー：酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、アクリロニトリル等を挙げることができる。

【0040】

【0030】前記（C）成分として使用することができるポリウレタン樹脂エマルションとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを、必要に応じてジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素をもつ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものであり、公知のものを広く使用できる（例えば特公昭42-24192号公報、特公昭42-24194号公報、特公昭42-5118号公報、特公昭49-986号公報、特公昭49-33104号公報、特公昭50-15027号公報、特公昭53-29175号公報参照）。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。

【0041】

【0031】（1）ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0042】（2）反応の完結したポリウレタンポリマー又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的せん断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/鎖伸長剤と混合し機械的せん断力を用いて分散化と高分子量化を同時に行う方法。

【0043】（3）ポリウレタン主原料のポリオールと

してポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し水に可溶なポリウレタンとし水中に分散又は溶解する方法。

【0044】

【0032】上記ポリウレタン樹脂エマルションは、前述の分散又は溶解方法については単一方法に限定されるものでなく各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0045】

【0033】上記ポリウレタン樹脂エマルションの合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、1,4-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジイソシアナトシクロヘキサノン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

【0046】

【0034】本発明組成物における(D)成分は、上記シリカ粒子(B)及び被膜形成性樹脂エマルション

(C)のかわりに使用することができるものであり、上記シリカ粒子(B)とエマルション(C)とを水中にてアルコキシシラン化合物の存在下で反応させてなる有機複合シリケートである。

【0047】

【0035】上記アルコキシシラン化合物としては、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジ-β-メトキシエトキシシラン、ジ(γ-グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-プロピルメチルジメトキシシラン、などのジアルコキシシラン；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロ

ピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシランなどを挙げることができる。これらのうち特にトリアルコキシシランを好適に使用することができる。

【0048】

【0036】アルコキシシラン化合物は、シリカ粒子(B)とエマルション(C)との複合化反応における触媒として機能するとともに、両者の架橋剤として重要な役割を果たすものである。アルコキシシラン化合物は、シリカ粒子(B)とエマルション(C)との固形分の合計100重量部に対して、通常、0.5~10重量部の配合割合で使用される。

【0049】

【0037】有機複合シリケートを製造するには、例えば、シリカ粒子(B)とエマルション(C)との水性分散液にアルコキシシラン化合物を攪拌、混合する。この混合液を常温下で熟成することによって得ることができるが、この混合液を50℃以上、沸点以下の温度、好ましくは50~90℃の温度で、0.5~5時間程度加熱することによって好適に行うことができる。

【0050】

【0038】本発明組成物としては、下記のことを挙げることができる。

【0051】(1)……(A)、(B)、(C)成分及び水を必須とするもの

(2)……(A)、(D)成分及び水を必須とするもの

(3)……(A)、(B)、(D)成分及び水を必須とするもの

(4)……(A)、(C)、(D)成分及び水を必須とするもの

(5)……(A)、(B)、(C)、(D)成分及び水を必須とするもの

【0052】

【0039】本発明組成物は、上記(1)の場合において、(A)成分100重量部に対して(B)及び(C)成分の配合割合は、下記の範囲にあることが必要である。

【0053】(B)成分……10~100重量部、好ましくは14~70重量部、

(C)成分……10~100重量部、好ましくは14~70重量部。

【0054】

【0040】(B)成分であるシリカ粒子の上記配合割合が10重量部未満となると、得られる被膜の粘着性の低下効果、耐食性が十分でなくなり、一方、100重量部を超えると得られる被膜の破断伸び率が低下し素地に対する密着性、耐食性が十分でなくなる。また成分

(C)である樹脂エマルションの配合割合が10重量部未満となると、得られる被膜の粘着性の低下効果が十分でなくなり、一方、100重量部を超えると得られる被膜の耐食性が十分でなくなる。

【0055】

【0041】本発明組成物は、上記(2)の場合において、(A)成分100重量部に対して、(D)成分の配合割合は、20~200重量部、好ましくは28~140重量部であり、かつ(A)成分100重量部に対して、(D)成分中の(B)成分配合量が10~100重量部、好ましくは14~70重量部の範囲にあること、及び(D)成分中の(C)成分配合量が10~100重量部、好ましくは14~70重量部の範囲にあることが必要である。(D)成分中の(B)成分及び(C)成分配合量が上記範囲外となると上記(1)の場合において、それぞれの成分が範囲外となった場合と同様の問題を生じる。

【0056】

【0042】本発明組成物は、前記(3)、(4)、(5)の場合においては、(A)成分100重量部に対して、(D)成分中の(B)成分配合量と(B)成分との合計量が10~100重量部、好ましくは14~70重量部の範囲にあることが必要である。この合計量が上記範囲から外れる場合には、上記(1)の場合の(B)成分の量が範囲外となった場合と同様の問題を生じる。また(A)成分100重量部に対して、(D)成分中の(C)成分配合量と(C)成分との合計量が10~100重量部、好ましくは14~70重量部の範囲にあることが必要である。この合計量が上記範囲から外れる場合には、上記(1)の場合の(C)成分の量が範囲外となった場合と同様の問題を生じる。

【0057】

【0043】本発明組成物は、上記(1)~(5)のそれぞれの場合において、必要に応じて、チタンキレートなどのキレート化剤；モリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウムなどの酸素酸塩；リン酸塩、フィチン酸塩などの防錆剤；メラミン樹脂、尿素樹脂などのアミノ樹脂、ブロック化したポリイソシアネート化合物などの架橋剤；アミン化合物などの中和剤；反応促進剤、増粘剤、消泡剤、有機溶剤などを適宜含有することができる。

【0058】本発明組成物は、金属板に塗布することができ、特に亜鉛系メッキ鋼板に塗布して被膜形成することによって耐食性及び上塗塗装性の優れた表面処理亜鉛系メッキ鋼板を得ることができる。

【0059】

【0044】上記亜鉛系メッキ鋼板としては、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、鉄-亜鉛合金メッキ鋼板、ニッケル-亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム-亜鉛合金メッキ鋼板(例えば「ガルバリウム」、「ガルファン」という商品名のメッキ鋼板)など、及びこれらの亜鉛系メッキ鋼板にリン酸亜鉛処理、クロメート処理などの化成処理を施してなる化成処理亜鉛系メッキ鋼板などを挙げることができる。

【0060】

【0045】亜鉛系メッキ鋼板上への本発明組成物の塗布量は、乾燥被膜重量で0.5~5g/m²、好ましくは0.7~1.5g/m²の範囲内であることが適当である。乾燥被膜重量が0.5g/m²未満では耐食性が十分でなく、一方、5g/m²を超えて塗装しても、それに見合った性能のさらなる向上が見られなくなる。

【0061】

【0046】本発明組成物を亜鉛メッキ系鋼板に塗布し皮膜形成する場合、本組成物を水などの希釈例で粘度を塗布量に応じて、例えば5~20センチポイズ(CPS)の範囲に適宜調整後、ロールコート塗装、スプレー塗装、ディッピング塗装、ハケ塗り塗装等の公知の方法により所定の皮膜重量となるように塗装した後、通常、雰囲気温度100~330℃で10~100秒間乾燥させればよい。このときの鋼板の最高到達温度(PMT、Peak Metal Temperature)は80~150℃の範囲であることが望ましい。

【0062】

【0047】上記のようにして被膜形成した亜鉛系メッキ鋼板の被膜上へ、さらに上層被膜を形成することができる。この上層被膜形成性組成物は、目的に応じて適宜選定すればよく種々の被膜形成性組成物を使用することができる。この被膜形成性組成物としては、例えば、従来公知の防錆鋼板用途、耐指紋鋼板用途、潤滑鋼板用途、着色塗膜形成用途などに用いられる被膜形成性組成物を挙げることができる。

【0063】

【0048】

【0064】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載において、「部」及び「%」は、特に断らない限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0065】

【0049】被膜形成性樹脂エマルジョン(C-1)の製造

合成例1

1,2-ポリブタジエン(分子量3,000、日本曹達社製)をマレイン化してなる酸価約100のマレイン化ポリブタジエンにブチルセロソルブを添加して固形分75%に調整した樹脂溶液13部に対して、アンモニア水を加え中和(1.0当量)後さらに60部の脱イオン水を加えて均一に溶解させた。この溶液にスチレン11部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3部、2-エチルヘキシルアクリレート9部、2-エチルヘキシルメタクリレート2部を加え攪拌し、反応開始剤として5%過硫酸アンモニウム水溶液1部を加えた後80~85℃で2時間反応させて固形分35%のアクリル系エマルジョン(C-1)を得た。

【0066】

【0050】有機複合シリケートの製造

合成例2

上記合成例1で得たアクリル系エマルジョン(C-1)

228.6部に水126部、さらにスノーテックスC

(日産化学社製、商品名、粒子径10~20nm、固形分

	固形分量
カルボジイミド化合物溶液a(注1)	150部 60部
スノーテックスC	100部 20部
合成例1で得たアクリルエマルジョン	57部 20部
脱イオン水	693部 -

合計 1,000部 100部

上記組成配合にて均一に混合して固形分約10%の塗布用組成物を得た。

【0068】

【0052】(注1)カルボジイミド化合物溶液a:日清紡社製、商品名「カルボジライトV-06」、前記式〔1〕において、R'が2-ヒドロキシエチル基、Rがトリレン基、nが3~5の、分子内にカルボジイミド結合を有する化合物の混合物(カルボジイミド当量約257)の溶液、固形分40%。

【0069】

【0053】実施例2~18及び比較例1~10

実施例1において、組成配合を後記表1に示すとおりとする以外、実施例1と同様に行い、脱イオン水の量を調整して固形分10%の各塗布用組成物を得た。表1における組成配合量は固形分量による表示とした。

【0070】

【0054】表1中における(注)はそれぞれ下記の意味を有する。

【0071】(注2)カルボジイミド化合物溶液b:日清紡社製、商品名「カルボジライトV-02」、前記式〔1〕においてR'が2-ヒドロキシエチル基、Rがメタンビス(シクロヘキシル)基、nが3~5の、分子内にカルボジイミド結合を有する化合物の混合物(カルボジイミド当量約597)の溶液、固形分40%。

【0072】

【0055】(注3)カルボジイミド化合物溶液c:日清紡社製、商品名「カルボジライトV-04」、前記式〔1〕においてR'が2-ヒドロキシエチル基、Rがメタンビス(フェニル)基、nが3~5の、分子内にカルボジイミド結合を有する化合物の混合物(カルボジイミド当量約338)の溶液、固形分40%。

【0073】

【0056】(注4)尿素樹脂d:メチルエーテル化尿素-ホルムアルデヒド縮合物、商品名「ベッカミンN」、固形分70%、大日本インキ化学工業社(株)製造。

【0074】

【0057】(注5)メラミン樹脂e:メチルエーテル

20%のコロイダルシリカ水分散液)100部を加え、ついで攪拌しながらγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを2.4部滴下混合後%であった。

【0067】

【0051】塗布用組成物の製造

実施例1

固形分量

化メラミン樹脂、商品名「スミマルM-30W」、固形分75%、住友化学工業(株)製造。	
【0075】	
【0058】(注6)ポリウレタンエマルジョン(f):ポリエーテルポリエステル系無黄変型ポリウレタンエマルジョン、商品名「スーパーフレックス#150」、Tg点55℃、固形分30%、第一工業製薬(株)製造。	
【0076】	
【0059】塗装工程	

上記実施例及び比較例で得た塗布用組成物を用いて、亜鉛メッキ鋼板上に処理皮膜の形成を行い、必要に応じて処理被膜上に上層皮膜の形成を行った。

【0077】

【0060】①亜鉛メッキ鋼板の種類

・電気亜鉛メッキ鋼板(以下、「EG」と略記する)

板厚 0.6mm

メッキ付着量 20g/m²

・熔融亜鉛メッキ鋼板(以下、「HDG」と略記する)

板厚 0.6mm

メッキ付着量 120g/m²

・電気亜鉛-ニッケルメッキ鋼板(以下、「Ni-Zn」と略記する)

板厚 0.6mm

メッキ付着量 20g/m²

ニッケル含有量 12%

【0078】

【0061】②脱脂

日本シービーケミカル社製造のアルカリ脱脂剤CC-561B(珪酸ソーダー3号相当品)を濃度2%の水分散液とし、液温65℃で60秒間スプレーして亜鉛メッキ鋼板表面を脱脂後、スプレーにて湯洗を20秒間行った。

【0079】

【0062】③塗布用組成物の塗装

脱脂した亜鉛メッキ鋼板表面に上記実施例及び比較例で得た塗布用組成物を後記表1に示す条件で塗装し、雰囲気温度290℃で10秒間(鋼板の最高到達温度95

℃) 乾燥して処理皮膜を形成した。

【0080】

【0063】④上層皮膜の形成

上記処理皮膜を形成した亜鉛メッキ鋼板上に、必要に応じて下記A～Eのいずれかの方法にて上層皮膜の形成を行った。

【0081】A. 上記処理皮膜を形成した亜鉛メッキ鋼板上に合成例2で得た有機複合シリケート水分散液を塗布し、雰囲気温度290℃で15秒間(鋼板の最高到達温度110℃)乾燥して上層皮膜を形成する。

【0082】B. 上記処理皮膜を形成した亜鉛メッキ鋼板上にアミラック#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アルキド樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が30μmとなるように塗装し130℃で20分間焼付けた。

【0083】C. 上記処理皮膜を形成した亜鉛メッキ鋼板上にマジクロン#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が30μmとなるように塗装し150℃で20分間焼付けた。

【0084】D. 上記処理皮膜を形成した亜鉛メッキ鋼板上に合成例2で得た有機複合シリケート水分散液を塗布し、雰囲気温度290℃で15秒間(鋼板の最高到達温度110℃)乾燥して第1の上層皮膜を形成し、さらにこの上にアミラック#1000ホワイトを乾燥膜厚が30μmとなるように塗装し130℃で20分間焼付けて第2の上層皮膜を形成した。

【0085】E. 上記処理皮膜を形成した亜鉛メッキ鋼板上に合成例2で得た有機複合シリケート水分散液を塗布し、雰囲気温度290℃で15秒間(鋼板の最高到達温度110℃)乾燥して第1の上層皮膜を形成し、さらにこの上にマジクロン#1000ホワイトを乾燥膜厚が30μmとなるように塗装し150℃で20分間焼付けて第2の上層皮膜を形成した。

【0086】

【0064】比較例11～14においては、処理皮膜の形成を行わず、亜鉛メッキ鋼板としてEGを使用し、EGを脱脂後、クロミッククロメート(反応型クロメート)処理を行い、Cr元素量が30mg/m²となるようにクロメート皮膜を形成し、ついで、必要に応じて上層被膜を前記上層被膜の形成方法A、B、Cの方法に準じて形成した。

【0087】

【0065】実施例1～18及び比較例1～14で得た

塗装板について、下記の試験方法に準じて性能試験を行った。

【0088】

【0066】試験方法

耐食性：端面部及び裏面部をシールした試験板に素地に達するクロスカットを入れ、塩水噴霧試験(JIS Z-2371)を360時間まで行い、一般部及びクロスカット部を評価した。

【0089】一般部の評価基準

◎：白錆の発生なし

○：白錆の発生5%。

【0090】△：白錆の発生5～10%

×：白錆の発生10%以上

××：全面白錆の発生

クロスカット部の評価基準

◎：錆又はフクレの最大幅がカット部より1mm未満(片側)。

【0091】○：錆又はフクレの最大幅がカット部より1mm以上2mm未満(片側)。

20 △：錆又はフクレの最大幅がカット部より2mm以上5mm未満(片側)でかつ平面部にプリスターがかなり目立つ。

【0092】×：錆又はフクレの最大幅がカット部より5mm以上かつ塗面全面にプリスターの発生が見られる。

【0093】

【0067】上層被膜の付着性：得られた塗装板に、ナイフにて素地に達するキズを入れて1mm角の基盤目を100個作成し、この基盤目部分にセロハン粘着テープを密着させ瞬時にテープを剥がした際の上層被膜の剥離程度を評価した。

30

【0094】評価基準

◎：基盤目セロテープ試験で上層被膜の剥離が認められない。

【0095】○：基盤目セロテープ試験で上層被膜の剥離が1～2個認められる。

【0096】△：基盤目セロテープ試験で上層被膜の剥離が3～10個認められる。

【0097】×：基盤目セロテープ試験で上層被膜の剥離が10個以上認められる。

40

【0098】

【0068】

【0099】

【表1】

表 1

塗装工程と 試験項目			例No. 鋼板の種類	実					方位		例			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
				EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	HDG
表面処理 組 成 物	カルボジイミド化合物溶液a (注1)		60	60	60	30		60	60	70		60	60	
	カルボジイミド化合物溶液b (注2)						30							
	カルボジイミド化合物溶液c (注3)										70			
	尿 素 樹 脂d (注4)					30								
	メラミン樹脂e (注5)						30							
上層被膜 の 形 成	スノーテックスC 合成例1で得たエマルジョン (C-1) 合成例2で得た有機複合シリケート ポリウレタンエマルジョンf (注6)		20 20	20 20	20 20	20 20	20 20	10 30	20 20	20 10	10 20	20 20	20 20	
	乾燥皮膜重量 (g/m ²)		0.6	1.2	2.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	合成例2で得た有機複合シリケート 乾燥皮膜の厚さ (g/m ²)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	着色塗膜の乾燥膜厚 (μm)													
	アミラック#1000 マジクロン#1000		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
試験結果	耐 食 性	平面部	48時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			72時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			120時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			240時間	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	◎
			360時間	-	-	○	-	-	-	-	-	-	○	◎
	付着性	カット部	48時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			72時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			120時間	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	◎
			240時間	△	○	○	△	△	△	△	△	△	◎	◎
			360時間	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	◎
上層被膜の 付着性	基盤目エリクセン試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

【0100】

【0069】

【0101】

30 【表2】

表 1 (つづき)

塗装工程と 試験項目			例No. 鋼板の種類	実 施 例							
				1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	
試験項目				EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
表面処理 組 成 物	カルボジイミド化合物溶液a (注1)			6 0	6 0	6 0	6 0	6 0	5 0	6 0	
	カルボジイミド化合物溶液b (注2)										
	カルボジイミド化合物溶液c (注3)					6 0					
	尿 素 樹 脂d (注4)										
	メラミン樹脂e (注5)										
組 成 物	スノーテックスC 合成例1で得たエマルション (C-1) 合成例2で得た有機複合シリケート ポリウレタンエマルションf (注6)			2 0 2 0	4 0	2 0 2 0	4 0	2 0 2 0	1 0 3 0 1 0	2 0 2 0	
	乾燥皮膜重量 (g/m ²)			0. 6		0. 6		0. 6	0. 6	0. 6	0. 6
	上層被膜 の 形 成	合成例2で得た有機複合シリケート 乾燥皮膜の厚さ (g/m ²)			—	—	—	—	2. 5	2. 5	—
		着色塗膜の乾燥膜厚 (μm) アミラック#1000 マジクロン#1000			3 0 —	3 0 —	— 3 0	— 3 0	3 0 —	— 3 0	— —
形 成 工 程			B	B	C	C	D	E	—		
試験結果		耐 食 性	平 面 部	4 8時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	7 2時間			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1 2 0時間			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
	2 4 0時間			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—
	3 6 0時間			○	◎	○	◎	◎	◎	◎	—
	カ ャ ャ 部		4 8時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			7 2時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
			1 2 0時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
			2 4 0時間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—
			3 6 0時間	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	—
上層被膜の 付着性	基盤目エリクセン試験			◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	
				◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	

【0102】

【0070】

【0103】

30 【表3】

表 1 (つづき)

試験工程と 試験項目	例 No.	比較										例			
		上比					比較					例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
試験処理 組成物	カルボジイミド化合物溶液 a (注1)	60	60	30		35	30	35	35	35	35	ク	ク	ク	ク
	カルボジイミド化合物溶液 b (注2)				30							ク	ク	ク	ク
	カルボジイミド化合物溶液 c (注3)											ク	ク	ク	ク
	炭素樹脂 d (注4)			30								ク	ク	ク	ク
	メラミン樹脂 e (注5)				30							ク	ク	ク	ク
試験結果	スノーチェック C			40	40	25	20	25	25	25	25	ク	ク	ク	ク
	合成例1で得たエマルジョン (C-1)	40				40	50	40	40	40	40	ク	ク	ク	ク
	合成例2で得た有機複合シリケート											ク	ク	ク	ク
	ポリウレタンエマルジョン f (注6)											ク	ク	ク	ク
試験結果	乾燥被膜重量 (g/m ²)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	ク	ク	ク	ク
	合成例2で得た有機複合シリケート	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	ク	ク	ク	ク
	乾燥被膜の厚さ (μm)											ク	ク	ク	ク
	着色塗膜の乾燥膜厚 (μm)											ク	ク	ク	ク
試験結果	アミラック #1000											ク	ク	ク	ク
	マジクロン #1000											ク	ク	ク	ク
	形成工程	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	ク	ク	ク	ク
	一晩部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
試験結果	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
試験結果	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
試験結果	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク
	カッター部	48時間	72時間	120時間	240時間	360時間						ク	ク	ク	ク

【0104】

【0071】

【0105】

【発明の効果】本発明組成物から得られる被膜は、亜鉛系メッキ鋼板への密着性に優れており、6価クロム化合物を含有しなくても耐食性に優れている。したがって、労働環境、衛生上、有害な6価クロム化合物を含有しな

いノンクロム表面処理剤として十分対応できるものである。

- 40 【0106】本発明組成物から得られる被膜を形成した亜鉛系メッキ鋼板の被膜上へ、種々の目的に応じて被膜形成性組成物を塗装し被膜形成することにより耐食性、密着性に優れ、上記目的に応じた複層表面処理亜鉛系メッキ鋼板を得ることができる。